PENGARUH KONSENTRASI NaOH PADA PROSES ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN PADA LINDI HITAM HASIL PULPING *FORMACELL* DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT

(Skripsi)

Oleh

DIAN RETNOWATI

FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2017

ABSTRACT

EFFECT OF NaOH CONCENTRATION ON PROCESS OF ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF LIGNIN IN BLACK LEACHATE THE RESULT PULPING *FORMACELL* FROM OIL EMPTY FRUITS BUNCHES

By

DIAN RETNOWATI

Lignin is a largest component in black leachate, it is about 46% of solids total and can be isolated by precipitation using acid and base method. In this research, the pH of black leachate by pulping *formacell* process is about 1,61, therefore need base to precipitation it with NaOH. The purpose of this study are to get the best NaOH concentration to produce lignin with rendemen, solids total content, metoksil lignin content, weights equivalent of lignin in the black leachate by pulping *formacell* process from oil empty fruits bunches.

This study was done with isolation lignin process in black leachate used by NaOH concentration were 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, and 30% from volume black leachate and then precipitationed for 10 hours. Every experiment have done with repetition three times. The data showed on table and graphics to analyzed by descriptive.

The result of this research showed the isolation of lignin with NaOH concentration 30% get the pH 5,42%, rendemen of lignin are 5,67%, solids black

leachate total are 65,11%, levels of metoksil lignin 14,61%, and equivalent weights of lignin are 1787,23. The result of FT-IR identifications of isolates lignin in NaOH concentration 30% showed a pattern infiltration spektro IR that almost a part that have the same infiltration at the wave numbers that shows lignin have one of the rings lignin is guaiasil, it is building blocks of non wood lignin.

Keywords: *lignin, black leachate, lignin isolation, NaOH concentration*.

ABSTRAK

PENGARUH KONSENTRASI NaOH PADA PROSES ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN PADA LINDI HITAM HASIL PULPING *FORMACELL* DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT

Oleh

DIAN RETNOWATI

Lignin merupakan komponen terbesar dalam lindi hitam yaitu sekitar 46% dari padatan totalnya dan dapat diisolasi dengan cara mengendapkannya menggunakan metode asam dan basa. Pada penelitian ini, pH pada lindi hitam yang dihasilkan dari proses pulping *formacell* sekitar 1,61, sehingga diperlukan basa untuk pengendapannya yaitu dengan menggunakan NaOH. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi NaOH terbaik untuk menghasilkan lignin terbaik dengan rendemen, kadar padatan total, kadar metoksil lignin, dan bobot ekuivalen lignin pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari tandan kosong kelapa sawit.

Penelitian ini dilakukan dengan proses isolasi lignin pada lindi hitam menggunakan konsentrasi NaOH pada 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, dan 30% dari volume lindi hitam yang kemudian diendapkan selama 10 jam. Setiap percobaan dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali. Data yang diperoleh selanjutnya disajikan dalam bentuk tabel dan grafik yang kemudian dianalisis secara deskriptif.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa isolasi lignin menggunakan konsentrasi NaOH 30% menghasilkan nilai pH sebesar 5,42%, rendemen lignin sebesar 5,67%, padatan total lindi hitam sebesar 65,11%, kadar metoksil lignin sebesar 14,61% dan bobot ekuivalen lignin sebesar 1787,23. Hasil identifikasi FT-IR dari isolat lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan pola serapan spektro IR yang hampir sebagian besar memiliki pola serapan yang sama pada daerah bilangan gelombang yang menunjukkan bahwa lignin memiliki salah satu cincin lignin yaitu guaiasil yang merupakan unit-unit penyusun lignin di dalam lignin non kayu.

Kata kunci: *lignin, lindi hitam, isolasi lignin, konsentrasi NaOH*.

PENGARUH KONSENTRASI NaOH PADA PROSES ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN PADA LINDI HITAM HASIL PULPING *FORMACELL* DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT

Oleh

DIAN RETNOWATI

Skripsi

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar
SARJANA TEKNOLOGI PERTANIAN

pada

Jurusan Teknologi Hasil Pertanian
Fakultas Pertanian Universitas Lampung

FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
BANDAR LAMPUNG
2017

Judul Skripsi : **PENGARUH KONSENTRASI NaOH PADA PROSES ISOLASI DAN KARAKTERISASI LIGNIN PADA LINDI HITAM HASIL PULPING *FORMACELL* DARI TANDAN KOSONG KELAPA SAWIT**

Nama Mahasiswa : Dian Retnowati

No. Pokok Mahasiswa : 1214051026

Program Studi : Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas : Pertanian

MENYETUJUI

1. Komisi Pembimbing

Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P.
NIP 19710930 199512 2 001

Ir. Ahmad Sapta Zuidar, M.P.
NIP 19680210 199303 1 003

2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian

Ir. Susilawati, M.Si.
NIP 19610806 198702 2 001

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

   Ketua : **Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P.**

   Sekretaris : **Ir. Ahmad Sapta Zuidar, M.P.**

   Penguji
   Bukan Pembimbing : **Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.**

2. Dekan Fakultas Pertanian

Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si.
NIP 19611020 198603 1 002

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : **22 Desember 2016**

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Saya adalah Dian Retnowati NPM 1214051026

Dengan ini menyatakan bahwa apa yang tertulis dalam karya ilmiah ini adalah hasil kerja saya sendiri yang berdasarkan pada pengetahuan dan informasi yang telah saya dapatkan. Karya ilmiah ini tidak berisi material yang telah dipublikasikan sebelumnya atau dengan kata lain bukanlah hasil plagiat karya orang lain.

Demikianlah pernyataan ini saya buat dan dapat dipertanggungjawabkan. Apabila dikemudian hari terdapat kecurangan dalam karya ini, maka saya siap mempertanggungjawabkannya.

Bandar Lampung, 22 Desember 2016
Yang membuat pernyataan

METERAI TEMPEL
71D0BAEF403071131
6000
ENAM RIBU RUPIAH

Dian Retnowati
NPM. 1214051026

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Bandar Lampung pada tanggal 23 Januari 1995, sebagai anak pertama dari tiga bersaudara, dari pasangan Bapak Ir. Doddy Indriadi BS. dan Ibu Patimah, S.Sos. Pada tahun 2000, penulis menyelesaikan pendidikan taman kanak-kanak di TK Aisyiyah Bustanul Athfal 1 Bandar Lampung, kemudian melanjutkan pendidikan dasar di SD Kartika Jaya II-5 Bandar Lampung dan lulus pada tahun 2006. Pada tahun yang sama, penulis melanjutkan pendidikan menengah di SMP Negeri 8 Bandar Lampung, kemudian pada tahun 2009 penulis melanjutkan pendidikannya ke SMA YP UNILA Bandar Lampung dan lulus tahun 2012.

Pada tahun 2012, penulis terdaftar sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung melalui jalur Seleksi Nasional Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SNMPTN) Tertulis. Selama menjadi mahasiswa, penulis tidak hanya aktif pada kegiatan akademik saja. Pada tahun 2014, penulis menjadi anggota Tim Es Krim, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung. Pada tahun 2015 penulis diamanahkan menjadi bendahara Tim Es Krim, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung.

Pada bulan Agustus 2015, penulis melaksanakan melaksanakan Praktik Umum (PU) di PT. Gunung Madu Plantations Gunung Batin-Lampung Tengah,

khususnya di Factory Departement dan menyelesaikan laporan PU yang berjudul "Mempelajari Aspek Keteknikan dalam Proses Pengemasan dan Penggudangan Gula Kristal Putih di PT. Gunung Madu Plantations Gunung Batin - Lampung Tengah". Pada bulan Januari - Maret 2016, penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) di Desa Batu Raja, Kecamatan Pesisir Utara, Kabupaten Pesisir Barat dengan tema "Implementasi Keilmuan dan Teknologi Tepat Guna dalam Pemberdayaan Masyarakat dan Pembentukan Karakter Bangsa melalui Penguatan Fungsi Keluarga (POSDAYA)".

Pada tahun yang sama, penulis melaksanakan penelitian di Laboratorium Analisis Hasil Pertanian, Laboratorium Pengelolaan Limbah Hasil Pertanian, dan Laboratorium Pati dan Gula, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung dan Laboratorium Kimia Organik, Fakultas MIPA, Universitas Gajah Mada dengan judul "Pengaruh Konsentrasi NaOH pada Proses Isolasi dan Karakterisasi Lignin pada Lindi Hitam Hasil Pulping Formacell dari Tandan Kosong Kelapa Sawit".

SANWACANA

Bismillaahhirrahmaanirrahiim. Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas segala rahmat dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi ini. Dalam penulisan skripsi ini, penulis banyak mendapatkan bantuan, bimbingan, dan dorongan baik itu langsung maupun tidak langsung dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si., selaku Dekan Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
2. Ibu Ir. Susilawati, M.Si., selaku Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung.
3. Dr. Sri Hidayati, S.T.P., M.P., selaku pembimbing pertama skripsi sekaligus sebagai Dosen Pembimbing Akademik yang telah banyak memberikan pengarahan dan bimbingan dalam pelaksanaan perkuliahan, saran, nasihat dan kritikan dalam penyusunan skripsi.
4. Ir. Ahmad Sapta Zuidar, M.P., selaku pembimbing kedua yang telah banyak memberikan pengarahan, saran, nasihat dan kritikan dalam penyusunan skripsi.
5. Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si., selaku penguji yang telah memberikan saran dan kritik yang membangun untuk penyempurnaan skripsi ini.

6. Seluruh keluarga (Papa, Mama, Elsa, Rifky, dan Saudara-saudaraku) yang telah memberikan dukungan, motivasi, dan yang selalu menyertai penulis dalam doanya untuk melaksanakan dan menyelesaikan skripsi.
7. Sahabat-sahabatku dan teman-teman angkatan THP 2012 “Pahlawan Luar Biasa”, serta adik-adik dan kakak-kakak atas pengalaman yang diberikan, semangat, canda tawa, serta kebersamaannya selama ini.
8. Teman-teman penelitian di Lab. AHP dan Lab. Pati & Gula sebagai rekan seperjuangan penelitian, terima kasih senantiasa berbagi ilmu, semangat, bantuan dan curahan hatinya selama penelitian.
9. Teman-teman KKN-ku terima kasih atas kebersamaannya selama 60 hari saat KKN.

Penulis sangat menyadari skripsi ini jauh dari kata sempurna, oleh sebab itu penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun dan dapat memberikan manfaat bagi penulis pribadi dan bagi para pembaca.

Bandar Lampung, 22 Desember 2016

Dian Retnowati

DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL	iii
DAFTAR GAMBAR	iv
I. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang dan Masalah	1
1.2. Tujuan Penelitian	3
1.3. Kerangka Pemikiran	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)	6
2.2. Proses Pembuatan Pulp (Pulping)	7
2.3. Komponen Lignin dalam Lindi Hitam	10
2.4. Lignin	12
2.4.1. Sifat lignin	17
2.4.2. Manfaat lignin	19
2.5. Isolasi Lignin	21
III. METODE PENELITIAN	24
3.1. Tempat dan Waktu Penelitian	24
3.2. Bahan dan Alat	24
3.3. Metode Penelitian	25
3.4. Pelaksanaan Penelitian	25
3.5. Pengamatan	27

3.5.1. Nilai pH 27
3.5.2. Uji kadar padatan total pada lindi hitam TKKS 27
3.5.3. Rendemen lignin 28
3.5.4. Kadar metoksil lignin 28
3.5.5. Bobot ekuivalen lignin 28
3.5.6. Analisis lignin 29

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN 30

4.1. Nilai pH 30
4.2. Kadar Padatan Total pada Lindi Hitam TKKS 32
4.3. Rendemen Lignin 33
4.4. Kadar Metoksil Lignin 35
4.5. Bobot Ekuivalen Lignin 38
4.6. Analisis Lignin dengan Spektrofotometer FT-IR 40

V. KESIMPULAN 45

DAFTAR PUSTAKA 46

LAMPIRAN 52

DAFTAR TABEL

Tabel		Halaman
1.	Komposisi tandan kosong kelapa sawit (TKKS)	7
2.	Komposisi lignin pada lindi hitam *kraft* kayu lunak.....	11
3.	Kadar lignin (metode klason) dari berbagai bahan baku	15
4.	Gugus-gugus fungsi lignin (setiap 100 unit C_6C_3).....	16
5.	Penggunaan lignin dan sifat produknya	20
6.	Hasil kadar padatan total pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari TKKS	32
7.	Pita serapan spektrofotometer FT-IR isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 25%.....	42
8.	Pita serapan spektrofotometer FT-IR isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 30%.....	42

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

1. Unit-unit penyusun lignin: (1) p-koumaril alkohol, (2) koniferil alkohol, (3) sinapil alkohol 14

2. Struktur kimia (rumus bangun) lignin yang terdiri dari 16 unit fenil propana..... 14

3. Diagram isolasi lignin yang telah dimodifikasi 26

4. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap pH 31

5. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap rendemen lignin 34

6. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap kadar metoksil lignin 36

7. Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap bobot ekuivalen lignin 38

8. Hasil identifikasi dengan spektrofotometer FT-IR pada isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 25%..... 41

9. Hasil identifikasi dengan spektrofotometer FT-IR pada isolat lignin dari lindi hitam hasil pulping *formacell* TKKS pada penambahan konsentrasi NaOH 30%..... 41

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang dan Masalah

Dalam pembuatan pulp, industri pulp dan kertas membutuhkan serat selulosa dari bahan-bahan yang berlignoselulosa baik seperti kayu, bambu, kapas, dan sisa bahan hasil pertanian (tandan kosong kelapa sawit, ampas tebu, jerami, dan serat nenas) yang dapat diperoleh dengan cara pemasakan atau sering disebut dengan proses pulping (*delignifikasi*). Proses pemasakan pulp atau pulping dapat dilakukan secara konvensional seperti (proses mekanik, kimia, dan semi-kimia) serta dapat dilakukan secara non konvensional. Salah satu metode pulping non konvensional adalah proses *formacell* yaitu proses pulping dengan menggunakan asam organik seperti asam asetat dan formiat sebagai larutan pemasaknya. Akan tetapi, dalam proses pembuatan pulp (pulping) ini akan menghasilkan limbah yang berupa larutan sisa pemasak dari hasil pulping, yang biasa dikenal dengan sebutan lindi hitam (*black liquor*) yang sampai saat ini menjadi permasalahan dalam industri pulp dan kertas karena berpotensi dapat mencemari lingkungan (Azis dan Sarkanen, 1989).

Lindi hitam (*black liquor*) sebagai sumber pencemaran lingkungan disebabkan adanya beberapa senyawa kimia seperti metil merkaptan dan hidrogen sulfida yang bersifat racun. Selain itu, lindi hitam merupakan campuran yang sangat kompleks yang mengandung sejumlah besar komponen dengan struktur dan

susunan yang berbeda. Lindi hitam (*black liquor*) hasil pulping dapat dimanfaatkan dengan cara isolasi dan pemisahan komponen yang terdapat di dalamnya yang dapat diolah menjadi berbagai jenis produk, diantaranya lignosulfonat, gula, asam aldonat, etil alkohol, protein, asam asetat, butanol, dan asam laktat. Bahan organik dalam lindi hitam yang dihasilkan setelah pembuatan pulp pada dasarnya terdiri dari lignin dan produk-produk degradasi karbohidrat di samping bagian-bagian kecil ekstraktif dan produk-produk reaksinya (Sjostrom, 1995).

Komponen terbesar pada lindi hitam adalah lignin yang berkisar 46% dari padatan totalnya (Sjostrom, 1995), karena itu proses isolasi dan pemisahan lignin lebih memungkinkan. Lignin yang diperoleh dari proses isolasi dapat dimanfaatkan secara komersial menjadi karbon fiber, adhesif, poliuretan, poliester, bioplastik, dan bio oil untuk campuran minyak bumi dari fosil (Bonini *et al*, 2005; Kleinert dan Barth, 2008; Xu *et al*, 2006). Pada umumnya, untuk mendapatkan lignin yang murni dari lindi hitam dapat diisolasi baik secara metode asam maupun dengan metode basa. Menurut Lin (1992), secara umum proses isolasi lignin dari lindi hitam hasil pulping dapat menggunakan asam seperti H_2SO_4, asam fosfat (H_3PO_4), atau HCl. Dengan metode basa dapat menggunakan basa seperti NaOH dan KOH (Setyawardhani, 2014).

Penelitian ini mengkaji tentang pengaruh konsentrasi NaOH dalam proses isolasi dan karakterisasi lignin pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari tandan kosong kelapa sawit. Penggunaan NaOH dalam proses isolasi dapat digunakan untuk mengendapkan lignin dari lindi hitam.

1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi NaOH terbaik untuk menghasilkan lignin terbaik dengan rendemen, kadar padatan total, kadar metoksil lignin, dan bobot ekuivalen lignin pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari tandan kosong kelapa sawit.

1.3 Kerangka Pemikiran

Proses *formacell* merupakan salah satu metode pulping non konvensional (*organosolve*) dengan menggunakan asam organik seperti asam asetat dan formiat sebagai larutan pemasaknya. Kelebihan pulping dengan pelarut organik yaitu rendemen pulp tinggi, daur ulang lindi hitam dapat dilakukan dengan mudah, tidak menggunakan unsur sulfur, dapat menghasilkan *by products* berupa lignin dan hemiselulosa dengan tingkat kemurnian tinggi, dampak terhadap lingkungan rendah, dan dapat dioperasikan secara ekonomis pada skala relatif kecil (Azis dan Sarkanen, 1989). Pelarut pemasak pada proses pulping menghasilkan cairan berwarna pekat yang dikenal sebagai lindi hitam (*black liquor*) dan biasanya dibuang sebagai limbah dalam industri pulp dan kertas. Saat ini, di dunia sedang banyak yang berupaya untuk memanfaatkan lindi hitam sebagai sumber bahan baku lignin (Min *et al.*, 2013).

Pada lindi hitam, komponen yang terbesar di dalamnya adalah lignin. Komponen lignin pada lindi hitam yaitu sekitar 46% dari padatan totalnya (Sjostrom, 1995). Lignin merupakan makromolekul yang sangat heterogen (Fengel dan Wegener, 1989), dan banyak yang belum diketahui mengenai struktur molekul yang tidak beraturan dari lignin (Argyropoulos dan Menachem, 1988). Secara umum,

molekul kompleks lignin tersusun dari nonphenolic aryl-glycerol-â-O-aryl ether units, phenylcoumaran, resinol dan dibenzodioxocins (Ralph *et al*., 2000). Lignin membentuk ikatan kovalen dengan karbohidrat (Yaku *et al*., 1981; Lowoko *et al*., 2003).

Berdasarkan perbedaan kelarutannya, lignin dapat diisolasi dari lindi hitam dengan cara mengendapkannya menggunakan metode asam dan basa. Pengendapan lignin dalam lindi hitam terjadi dikarenakan terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (para-koumaril alkohol, koniferil alkohol, dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar (Davin dan Lewis, 2005; Sjöström, 1995; Damat, 1989 dan Kim *et al*., 1987).

Menurut Lin (1992), metode isolasi dengan menggunakan asam, secara umum pengasaman lindi hitam dapat menggunakan asam mineral seperti H_2SO_4, asam fosfat (H_3PO_4) atau HCl dengan proses pengadukan yang baik, sehingga akan menghasilkan endapan lignin yang maksimal dengan tingkat kemurnian yang tinggi. Metode isolasi dengan menggunakan basa, dapat menggunakan basa kuat salah satunya yaitu NaOH (Setyawardhani, 2014). Pada penelitian ini, pH pada lindi hitam yang dihasilkan dari proses pulping *formacell* sekitar 1,61, sehingga diperlukan basa untuk pengendapannya yaitu salah satunya menggunakan NaOH.

Berdasarkan uraian tersebut, maka penelitian ini dilakukan untuk melihat pengaruh konsentrasi NaOH pada proses isolasi dan karakterisasi lignin pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari tandan kosong kelapa sawit. Taraf konsentrasi NaOH yang digunakan adalah 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, dan 30% dengan

pengendapan selama 10 jam. Konsentrasi NaOH terbaik diharapkan akan menghasilkan lignin terbaik dengan rendemen, kadar padatan total, kadar metoksil lignin, dan bobot ekuivalen lignin pada lindi hitam hasil pulping *formacell* dari tandan kosong kelapa sawit.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)

Indonesia adalah negara dengan luas areal kelapa sawit terbesar di dunia, yaitu sebesar 34,18% dari luas areal kelapa sawit dunia. Pencapaian produksi rata-rata Indonesia tahun 2004-2008 sebesar 40,26% dari total produksi kelapa sawit dunia (Fauzi, 2012). Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) merupakan salah satu jenis limbah padat yang paling banyak dihasilkan oleh pabrik kelapa sawit. Menurut Darnoko (1992), dari satu ton tandan buah segar (TBS) yang diolah akan dihasilkan minyak sawit kasar (CPO) sebanyak 0,21 ton (21%) serta minyak inti sawit (PKO) sebanyak 0,05 ton (5%). Sisanya merupakan limbah dalam bentuk tandan buah kosong, serat dan cangkang biji yang jumlahnya masing-masing sekitar 23%, 13,5% dan 5,5% dari tandan buah segar.

Tandan kosong kelapa sawit yang merupakan 23% dari tandan buah segar, mengandung bahan lignoselulosa sebesar 55-60% berat kering. Dengan produksi puncak kelapa sawit per hektar sebesar 20-24 ton tandan buah segar per tahun berarti akan menghasilkan 2,5-3,3 ton bahan lignoselulosa. TKKS termasuk biomassa lignoselulosa, yang kandungan utamanya adalah selulosa 33,25%, hemiselulosa 23,24% dan lignin 25,83%. Kandungan selulosa yang cukup tinggi pada TKKS dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan pulp untuk kertas. Komposisi dari TKKS dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi tandan kosong kelapa sawit (TKKS)

No.	Parameter	Kandungan (%)
1	Kadar air	8,56
2	Lignin	25,83
3	Holoselulosa	56,49
4	α-selulosa	33,25
5	Hemiselulosa	23,24
6	Zat Ekstraktif	4,19

Sumber : Sudiyani (2009)

2.2 Proses Pembuatan Pulp (Pulping)

Bahan baku utama yang digunakan dalam industri pembuatan pulp adalah serat yang berasal dari tanaman dengan kandungan utama berupa selulosa (Masduqi dan Wardhani, 2005). Pulp sendiri merupakan bahan baku dalam industri pembuatan kertas. Pulp dihasilkan dari proses pulping yaitu suatu proses pemisahan serat dari bahan berlignoselulosa seperti kayu, bambu, kapas, atau sisa bahan hasil pertanian (tandan kosong kelapa sawit, ampas tebu, jerami dan serat nenas). Ada beberapa macam proses pulping yaitu proses pembuatan pulp konvensional (proses mekanik, kimia, dan semi kimia) dan proses pembuatan pulp non-konvensional (pulp *organosolve*).

Proses pembuatan pulp secara mekanik menurut Baskoro (1986) yaitu proses pemisahan serat tanpa memakai bahan-bahan kimia. Prinsip pembuatan pulp secara mekanis yakni dengan pengikisan dengan menggunakan alat seperti gerinda. Pada proses ini batu gerinda digunakan untuk memisahkan serat-serat penyusun kayu atau serat-serat penyusun tumbuhan lain yang akan dibuat pulp. Pembuatan pulp secara mekanik menghasilkan kertas bermutu rendah karena

kandungan ligninnya masih tinggi sehingga mengakibatkan kertas menjadi kaku dengan permukaan lembaran yang kasar dan tebal.

Proses pembuatan pulp secara kimia yaitu dengan menggunakan bahan kimia untuk memisahkan serat dan lignin (Baskoro, 1986). Pada pembuatan pulp kimia, dua hal dilakukan sekaligus yaitu pemisahan serat dan penghilangan lignin melibatkan penggunaan bahan kimia dengan bantuan energi panas. Berdasarkan bahan kimia yang digunakan, Sjostrom (1995) membagi proses kimia atas proses sulfit, sulfat (kraft), dan soda. Proses sulfit menggunakan larutan bisulfit sebagai larutan pemasaknya. Proses sulfat (kraft) menggunakan larutan natrium hidroksida dan natrium sulfida, sedangkan proses soda menggunakan larutan kaustik soda.

Proses semi kimia merupakan kombinasi antara mekanis dan kimia, yang termasuk ke dalam proses ini diantaranya CTMP (*Chemi Thermo Mechanical Pulping*) dengan memanfaatkan suhu untuk mendegradasi lignin sehingga diperoleh pulp yang memiliki rendemen yang lebih rendah dengan kualitas yang lebih baik dari pada pulp dengan proses mekanis. Selain itu, menurut Baskoro (1986) proses semi kimia dalam pembuatan pulp menghasilkan rendemen sekitar 60-75%, sifat kekuatan, kestabilan warna, kemudahan untuk diputihkan terletak antara sifat pulp kimia dan pulp mekanik.

Proses pembuatan pulp secara konvensional terutama pulp kimia memiliki permasalahan utama yaitu pencemaran lingkungan. Pencemaran tersebut menurut Wirman (1995) dikarenakan keberadaan sisa larutan pemasak dan limbah cair sisa pemutihan. Salah satu solusi untuk mengatasi pencemaran tersebut dengan

mengembangkan proses pengolahan pulp non-konvensional atau yang lebih dikenal dengan pulp *organosolve*. Pulp *organosolve* merupakan suatu proses pulping yang menggunakan pelarut organik seperti etanol, metanol, aseton, asam asetat, kelompok amina dengan atom C rendah dan lain-lainnya sebagai larutan pemasak (Simanjuntak, 1994). Pembuatan pulp *organosolve* dapat digunakan sebagai alternatif pembuatan pulp sebab investasi yang dibutuhkan relatif rendah, tidak mencemari lingkungan, dan mempunyai keuntungan dengan memperoleh hemiselulosa dan lignin dengan mudah dan sebagian besar tidak berubah untuk penggunaan lebih lanjut yang bernilai lebih tinggi (Fengel dan Wegener, 1995).

Ada beberapa teknik pemasakan dengan menggunakan pelarut organik, yaitu dengan menggunakan proses *alcell* (etanol), proses *acetocell* (asam asetat), proses *organocell* (metanol) (Muladi *et al*., 2002). Selain itu terdapat teknik pemasakan pulp *organosolve* dengan menggunakan proses *formacell*. Menurut Nimz dan Schone (1993), proses *formacell* merupakan proses pulp yang dihasilkan oleh campuran asam asetat, asam formiat, dan air dengan suhu tertentu. Asam formiat merupakan salah satu pelarut organik yang sering digunakan sebagai larutan pemasak dalam pembuatan pulp. Keunggulan utama asam formiat dibanding dengan pelarut lain adalah proses pembuatan pulp dapat dilakukan pada suhu dan tekanan lebih rendah (Muurinen, 2000). Proses pembuatan pulp secara *formacell* memiliki keunggulan yaitu rendemen pulp tinggi, pendauran lindi hitam dapat dilakukan dengan mudah, juga diperoleh hasil samping (*by product*) berupa lignin dan furfural dengan kemurnian yang relatif tinggi (Aziz dan Sarkanen, 1989; Delmas, 2004).

2.3 Komponen Lignin dalam Lindi Hitam

Lignin merupakan komponen terbesar yang terdapat dalam larutan sisa pemasak pulp atau lindi hitam. Lignin yang terkandung dalam lindi hitam *kraft* kayu lunak sekitar 46% dari padatan kering, melainkan tidak jauh berbeda dengan sisa hasil pertanian seperti tandan kosong kelapa sawit, ampas tebu, jerami dan serat nenas (Sjostrom, 1995).

Lindi hitam merupakan larutan sisa pemasak yang dihasilkan dari proses pembuatan pulp (proses pulping). Lindi hitam sangat mencemari lingkungan jika dibuang sehingga dilakukan usaha untuk mengurangi pembuangannya. Senyawa organik dalam lindi hitam biasanya digunakan sebagai bahan bakar dan senyawa anorganiknya diambil kembali.

Menurut Sjostrom (1995), lindi hitam merupakan campuran yang sangat kompleks yang mengandung sejumlah besar komponen dengan struktur dan susunan yang berbeda. Bahan organik dalam lindi hitam yang dihasilkan setelah pembuatan pulp pada dasarnya terdiri dari lignin dan produk-produk degradasi karbohidrat di samping bagian-bagian kecil ekstraktif dan produk-produk reaksinya. Proses isolasi dan pemisahan komponen yang terdapat dalam larutan sisa pemasak (lindi hitam) dapat dihasilkan berbagai jenis produk antara lain lignosulfonat, gula, asam aldonat, etil alkohol, protein, asam asetat, butanol, dan asam laktat. Namun, lignin merupakan komponen terbesar yang terdapat di dalam larutan sisa pemasak, karena itu proses isolasi dan pemisahan lignin lebih memungkinkan. Komposisi lindi hitam secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi lignin pada lindi hitam *kraft* kayu lunak

Komponen	Kandungan (% Padatan Kering)
Lignin	46
Asam-asam hidroksi	30
Asam format	8
Asam asetat	5
Ekstraktif	7
Senyawa-senyawa lain	4

Sumber : Sjostrom (1995)

Menurut Rudatin (1991), lindi hitam memiliki komponen utama air, senyawa anorganik berasal dari sisa cairan kimia pemasak serpih kayu, dan hasil reaksi yang berlangsung selama proses pemasakan, serta senyawa organik yang berasal dari serpih kayunya. Kira-kira setengah dari senyawa organik dalam lindi hitam tersebut berupa lignin yang memiliki distribusi berat molekul sekitar 200-500.000. Salah satu komponen kimia penting yang banyak terdapat dalam lindi hitam adalah lignin. Menurut Fengel dan Wegener (1995), pada industri pulp dan kertas, lignin harus dipisahkan dari selulosa untuk memperoleh serat yang lebih putih karena lignin menyebabkan warna kertas menjadi kuning. Di sisi lain, keberadaan lignin dilingkungan dapat menimbulkan pencemaran, walaupun daya larutnya (kelarutan) yang relatif kecil 0,2 ppm. Menurut Damris *et al*. (1999), lindi hitam juga mengandung komponen organik yang tinggi yang dapat mengganggu organisme perairan jika dibuang langsung ke perairan.

Karakteristik dari larutan sisa pemasak pulp dari proses soda ataupun dari proses yang lainnya berwarna coklat kehitaman dan berbau tidak enak. Warna coklat kehitaman dari larutan sisa pemasak pulp disebabkan oleh adanya bahan organik dan anorganik yang larut ataupun yang tersuspensi dalam larutan setelah proses

pemasakan bahan baku. Bahan organik tersebut diantaranya zat ekstraktif dan lignin yang terdegradasi. Adapun bau yang ditimbulkan oleh larutan sisa pemasak pulp tersebut disebabkan oleh adanya senyawa belerang bivalen diantaranya metil merkaptan, dimetil sulfida ($(CH_3)_2S$) dan dimetil disulfida (CH_3-S-S-CH_3) yang merupakan turunan dari hidrogen sulfida (Sjostrom, 1995).

2.4 Lignin

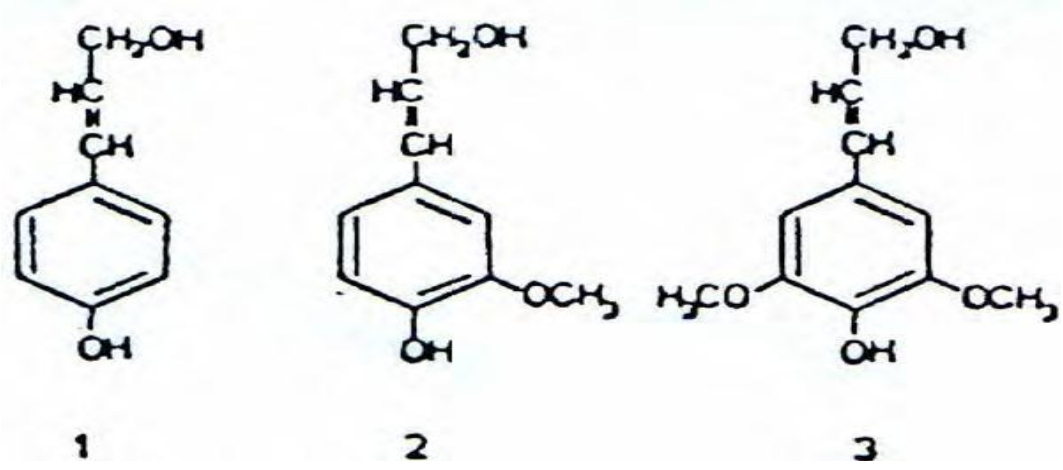
Lignin merupakan senyawa turunan alkohol kompleks yang menyebabkan dinding sel tanaman menjadi keras. Lignin bersifat termoplastik, dapat melunak pada suhu tinggi (120°C). Lignin merupakan bahan adhesif yang sangat efektif dan ekonomis, yang berperan sebagai bahan pengikat. Lignin juga dikenal sebagai bahan baku yang mampu mengikat ion logam, serta mencegah logam untuk bereaksi dengan komponen lain dan menjadikannya tidak larut dalam air (Indrainy, 2005).

Lignin merupakan zat organik polimer yang banyak dan penting dalam dunia tumbuhan selain selulosa. Lignin juga merupakan senyawa polimer tiga dimensi yang terdiri dari unit fenil propana yang diikat dengan C-O-C dan C-C. Polimer lignin tidak dapat dikonversi ke monomernya tanpa mengalami perubahan pada bentuk dasarnya. Lignin yang melindungi selulosa, bersifat tahan terhadap hidrolisa disebabkan oleh adanya ikatan aril-alkil dan ikatan eter. Pada suhu tinggi, lignin dapat mengalami perubahan struktur dengan membentuk asam format, metanol, asam asetat, aseton, vanilin dan lain-lain, sedangkan bagian lainnya mengalami kondensasi (Judoamidjojo *et al*., 1989).

Menurut Badan Penelitian Kehutanan Indonesia (1997), lignin adalah polimer alami yang terdiri dari molekul fenil propana yang terdapat di dalam dinding sel dan di daerah antar sel (atau lamela tengah) serta menyebabkan kayu menjadi keras dan kaku sehingga mampu menahan tekanan mekanis yang besar. Kadar lignin dalam kayu ada diantara 18-33%. Pada kayu daun lebar kadar lignin berkisar 18-33% sedangkan pada kayu daun jarum berkisar 28-32%. Rahmawati (1999) menyatakan kadar lignin pada kayu daun jarum bervariasi antara 26-34% dan pada kayu daun lebar antara 23-30%.

Jumlah lignin yang terdapat di dalam tumbuhan yang berbeda sangat bervariasi. Distribusi lignin di dalam dinding sel dan kandungan lignin bagian pohon yang berbeda tidak sama. Sebagai contoh kandungan lignin yang tinggi adalah khas untuk bagian batang yang paling rendah, paling tinggi dan paling dalam, untuk cabang kayu lunak, kulit, dan kayu tekan. Dalam kebanyakan penggunaan kayu, lignin digunakan sebagai bagian integral kayu. Hanya dalam pembuatan pulp dan pengelantangan, lignin dilepaskan dari kayu dalam bentuk terdegradasi dan berubah (Fengel, 1995).

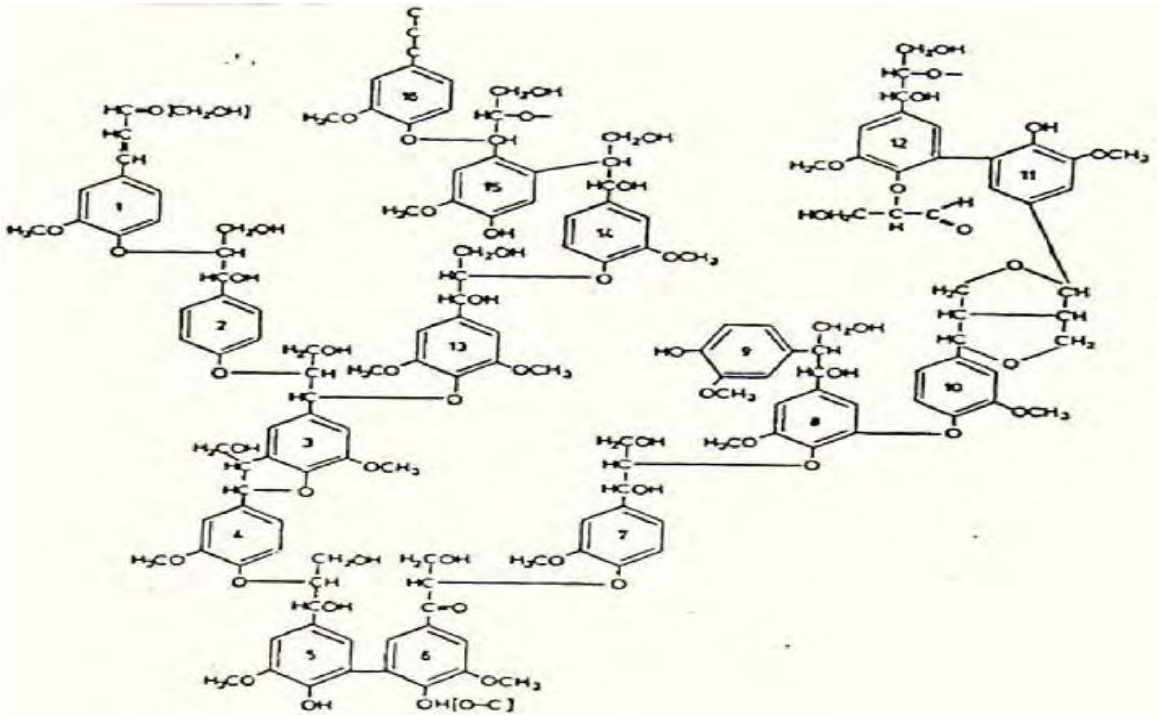
Fengel (1995) juga menyatakan bahwa p-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol merupakan senyawa induk (*precursor*) primer dan merupakan unit pembentuk semua lignin, dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Unit-unit penyusun lignin: (1) p-koumaril alkohol, (2) koniferil alkohol, (3) sinapil alkohol.

Sumber : Achmadi (1990)

Salah satu bentuk struktur kimia (rumus bangun) lignin dapat dilihat pada Gambar 2 (Achmadi, 1990).



Gambar 2. Struktur kimia (rumus bangun) lignin yang terdiri dari 16 unit fenil Propana.

Sumber: Achmadi (1990)

Menurut Damat (1989), tanaman jenis kayu maupun non kayu merupakan sumber utama lignin. Kandungan lignin daun jarum lebih besar dari pada kandungan lignin pada kayu daun lebar. Menurut Rahmawati (1999), kadar selulosa, hemiselulosa, lignin dan zat ekstraktif sangat bervariasi antara satu jenis kayu dengan jenis kayu yang lain. Variasi tersebut juga terlihat dalam satu pohon pada lokasi yang berbeda. Kadar lignin dari beberapa bahan baku disajikan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Kadar lignin (metode klason) dari berbagai bahan baku

No.	Bahan Baku	Lignin (%)
1	Eceng Gondok (Serat)	15,90
2	Damen Giling	25,48
3	Bambu Beru	20,78
4	Pinus Merkusi	24,35
5	Eucalyptus	27,36

Sumber : Sugesty (1984)

Sjostrom (1995) menyatakan bahwa gugus-gugus fungsi sangat mempengaruhi reaktivitas lignin. Polimer lignin mengandung gugus-gugus metoksil, gugus hidroksil fenol, dan beberapa gugus aldehida ujung dalam rantai samping. Menurut Achmadi (1990), gugus fungsi yang sangat mempengaruhi reaktivitas lignin terdiri dari hidroksil fenolik, hidroksil benzilik, dan gugus karbonil. Frekuensinya beragam sesuai dengan lokasi morfologis dari lignin. Contoh keadaan gugus fungsi pada lignin dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Gugus-gugus fungsi lignin (setiap 100 unit C_6C_3)

Gugus	Lignin Kayu Lunak	Lignin Kayu Keras
Metoksil	92-97	139-158
Hidroksil fenol	15-30	10-15
Benzil alkohol	30-40	50-50
Karbonil	10-15	-

*Kadar beragam bergantung pada asal lignin (misalnya dari lamella tengah atau dari dinding sekunder).

(Sumber: Achmadi, 1990).

Lignin merupakan komponen kimia yang menentukan morfologi spesifik dari jaringan tumbuhan tingkat tinggi. Tanaman primitif tanpa jaringan sel yang berdiferensiasi seperti fungi dan alga tidak mengandung lignin, karena kumpulan sel mereka tidak membutuhkan perlindungan (*protective*) dan kekuatan (*supportive*) yang diberikan oleh lignin. Lignin hanya dihasilkan oleh tanaman vascular, yang mengembangkan jaringan yang mempunyai fungsi khusus sebagai transportasi cairan dan kekuatan mekanik (Rahmawati, 1999). Lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelas menurut unsur-unsur strukturnya yaitu (Achmadi, 1990) :

a. Lignin guaiasil : terdapat pada kayu jarum (26-32%), dengan prazat koniferil alkohol.
b. Lignin guaiasil-siringil : merupakan ciri kayu daun lebar (20-28%, pada kayu tropis > 30%), dengan prazat koniferil alkohol : sinapil alkohol, nisbah 4:1 sampai 1:2.

Menurut Sugesty *et al* (1986), lignin pada jenis *gymnosperms* terdiri dari unit guaiasil, lignin pada jenis *angiosperms* terdiri dari unit guaiasil dan siringil,

sedangkan pada jenis rumput-rumputan terdiri dari unit guaiasil, siringil dan p-hidroksifenil.

Proses pemasakan pulp yang masih menyisakan lignin memberi pengaruh yang kurang baik terhadap warna maupun sifat fisik pulp. Keberadaan lignin menyebabkan pulp menjadi kaku, berwarna kuning dan memiliki mutu yang rendah. Hal ini disebabkan terhambatnya aktivitas selulosa dan hemiselulosa dalam pembentukan ikatan antar serat (Casey, 1980). Oleh karena itu hilangnya lignin dalam proses pembuatan pulp sangat diharapkan karena menyebabkan mutu pulp rendah terutama terhadap tingkat kecerahan dari pulp yang dihasilkan. Keberadaan lignin juga akan mempertinggi konsumsi bahan kimia pemasak yang digunakan sehingga kurang efisien dan menyulitkan dalam proses penggilingan dan memberikan sifat kaku pada pulp.

2.4.1 Sifat lignin

Secara fisis lignin berwujud amorf (tidak berbentuk), berwarna kuning cerah dengan bobot jenis berkisar antara 1,3-1,4 bergantung pada sumber ligninnya. Indeks refraksi lignin sebesar 1,6. Sifatnya yang amorf menyebabkan lignin sulit dianalisis dengan sinar-X. Lignin juga tidak larut dalam air, dalam larutan asam dan larutan hidrokarbon. Karena lignin tidak larut dalam asam sulfat 72%, maka sifat ini sering digunakan untuk uji kuantitatif lignin. Lignin tidak dapat mencair, tetapi akan melunak dan kemudian menjadi hangus bila dipanaskan. Lignin yang diperdagangkan larut dalam alkali encer dan dalam beberapa senyawa organik (Kirk dan Othmer, 1952).

Menurut Damris *et al*. (1999), lignin mempunyai kelarutan yang sangat rendah dalam kebanyakan pelarut dan sangat sedikit larut dalam air. Fengel (1995) menyatakan pelarut-pelarut yang cocok untuk lignin analitik yang diisolasi dengan pelarut-pelarut organik adalah dioksana, dimetilsulfoksida (DMSO), formamida, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofuran (THF), piridin, dikloroetana dan etilenaglikol-monoetileter (metil selosolv). Pelarut yang lain adalah asetil bromida dalam asam asetat dan heksa fluoropropanol. Lignin asam hampir tidak larut dalam semua pelarut. Lignin alkali teknis dan lignin sulfonat umumnya larut dalam air, alkali encer, larutan garam dan buffer.

Titik didih lignin secara pasti tidak dapat ditentukan. Namun, pemanasan kayu secara bertahap dengan suhu tinggi dapat dilihat penguraian *thermal* dari komponen kayu. Hemiselulosa terurai pada suhu 200-260°C, selulosa pada suhu 240-350°C dan lignin terurai pada rentang temperatur yang lebih luas yaitu 280-500°C (Sjostrom, 1995).

Salah satu faktor yang mempengaruhi fungsi lignin adalah bobot molekul. Bobot molekul rata-rata lignin tidak seragam karena beragamnya proses pembuatan pulp, proses isolasi lignin, degradasi makromolekul selama isolasi, efek kondensasi terutama pada kondisi asam dan ketidakteraturan sifat fisis lignin terlarut. Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin alkali dan lignin sulfonat larut dalam air dan alkali encer. Lignin yang terlarut mempunyai distribusi bobot molekul yang bersifat ganda. Beberapa dari komponennya memiliki bobot molekul yang lebih tinggi. Lignin yang bobot molekulnya rendah, dalam larutan bobot molekulnya menjadi lebih tinggi. Hal ini menunjukkan

bahwa lignin mempunyai berat molekul yang lebih tinggi ketika terlarut (Salminah, 2001).

Menurut Kirk dan Othmer (1952), lignin terdiri dari 61-65% karbon, 5-6,1% hidrogen dengan panas pembakarannya sebesar 11.300 Btu/lb (6.280 kal/gram). Jumlah gugus metoksil dalam lignin bergantung pada sumber lignin dan proses isolasi yang digunakan. Casey (1980) juga menyatakan bahwa selain mengandung karbon dan hidrogen, lignin juga mengandung gugus metoksil.

Karakteristik kimia lignin dapat diperoleh dengan analisis unsur dan penentuan gugus metoksil. Di samping itu, komponen-komponen non lignin diperhitungkan dengan cara penentuan abu dan polisakarida. Karakteristik analitik lebih lanjut adalah kandungan gugus fungsional lain (misalnya gugus fenolat dan hidroksil alifatik, gugus karbonil, karboksil) yang menunjukkan perubahan-perubahan struktur lignin yang disebabkan oleh prosedur isolasi atau perlakuan kimia (Meier *et al*., 1981 *dalam* Fengel, 1995).

2.4.2 Manfaat lignin

Lignin dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar jika dibuat dalam jumlah besar dan dalam keadaan benar-benar kering. Lignin relatif lebih tinggi kandungan atom C dan H-nya, namun kandungan O-nya lebih rendah dibandingkan selulosa dan hemiselulosa, dan lignin sebagai bahan bakar lebih bernilai dibanding selulosa dan hemiselulosa karena nilai panas pembakarannya lebih besar (Judoamidjojo *et al*., 1989).

Menurut Setiawan (2001), penggunaan lignin alkali adalah berdasarkan sifat-sifat kimia dan fisika dari lignin itu sendiri seperti dispersitas, daya rekat, stabilitas dan lainnya. Beberapa penggunaan lignin dan sifat produknya dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Penggunaan lignin dan sifat produknya

No.	Bidang Penggunaan	Sifat Produknya
1	Bahan pewarna	Dispersitas
2	Perekat kayu	Daya rekat
3	Bahan pengemulsi	Kestabilan emulsi
4	Dispersan bahan kimia pertanian	Dispersitas
5	Pengkondisian tanah	Daya rekat
6	Pengeboran sumur minyak	Dispersitas
7	Resin fenol formaldehida	Daya rekat

Sumber : Setiawan (2001)

Damris *et al*. (1999) juga menyatakan bahwa lignin dapat digunakan sebagai bahan bakar, produk polimer dan sumber bahan-bahan kimia berberat molekul rendah. Bahan-bahan kimia berberat molekul rendah yang dapat dihasilkan dari lignin adalah vanilin, aldehida, asam vanilat, fenol, asam karbonat, benzena dan sebagainya. Lignin juga merupakan bahan mentah yang sangat baik untuk pembuatan serat sintetik seperti nilon, bahan farmasi dan pewarna yang baik. Kemampuan lignin untuk meredam kekuatan mekanis yang dikenakan pada kayu, memungkinkan usaha pemanfaatan lignin sebagai bahan perekat (*adhesive*) dan bahan pengikat (*binder*) pada papan partikel (*particle board*) atau kayu lapis (*plywood*). Ketahanan terhadap perlakuan biokimia (fisiologis) dan perlakuan kimia di dalam batang melalui mekanisme enzimatik dan reaksi redoks memungkinkan lignin untuk diolah menjadi zat antioksidan (Rudatin, 1989).

Mengingat lignin memiliki banyak manfaat, maka lignin berpotensi besar jika diaplikasikan dalam berbagai industri.

2.5 Isolasi Lignin

Lignin merupakan komponen makro molekul kayu ketiga yang berikatan secara kovalen dengan selulosa dan hemiselulosa. Struktur molekul lignin terdiri atas sistem aromatik yang tersusun atas unit-unit fenil propana. Lignin dapat dibagi menjadi beberapa kelas menurut unsur-unsur strukturnya yaitu lignin guaiasil (terdapat pada kayu lunak sebagian besar merupakan produk polimerisasi dari koniferil alkohol), dan lignin guaiasil-siringil (khas kayu keras merupakan kopolimer dari koniferil alkohol dan sinapil alkohol) (Fengel dan Wegener, 1995).

Lignin umumnya tidak larut dalam pelarut sederhana, namun lignin alkali dan lignin sulfonat larut dalam air, alkali encer, larutan garam dan *buffer*. Terdapat beberapa metoda pengisolasian lignin dari serat TKKS, yaitu secara kimiawi dan enzimatik. Mengingat metoda isolasi lignin secara enzimatik mahal pada biaya produksi dan lamanya proses produksinya, maka metoda isolasi lignin secara kimiawi dipilih. Lignin dari serat TKKS dapat diisolasi melalui proses delignifikasi, yaitu proses pelarutan lignin (*pulping*).

Proses delignifikasi terdiri dari proses mekanis, semi kimia, kimia (alkali, sulfat/kraft, sulfit) dan proses non konvensional yang lebih berwawasan lingkungan. Pada kenyataannya, proses *pulping* secara konvensional tersebut memiliki beberapa kelemahan, terutama terhadap rendemen pemasakan yang rendah, biaya produksi tinggi, laju delignifikasi rendah dan pencemaran lingkungan karena adanya limbah larutan pemasak.

Lignin larut dalam pelarut organik didasarkan pada perbedaan kelarutan komponen kimia bahan baku pulp, dimana lignin dan ekstrakstif larut dalam pelarut organik, karbohidrat dengan bobot molekul rendah dapat larut dalam air sedangkan selulosa tidak larut dalam kedua larutan tersebut. Delignifikasi pada proses *organosolv* disebabkan oleh terputusnya ikatan eter, yaitu α–aril eter (α-O-4) dan aril gliserol-β-aril eter (β-O-4) dalam molekul lignin (Sarkanen dan Chiang,1980). Hal tersebut merupakan dasar dalam proses *pulping organosolv*.

Isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Pada prinsipnya yaitu diawali dengan proses pengendapan padatan. Menurut Damat (1989), pengendapan lignin dalam larutan sisa pemasak terjadi sebagai akibat terjadinya reaksi kondensasi pada unit-unit penyusun lignin (para-koumaril alkohol, koniferil alkohol dan sinapil alkohol) yang semula larut akan terpolimerisasi dan membentuk molekul yang lebih besar.

Menurut Achmadi (1990), sifat-sifat lignin yang disebabkan oleh struktur molekul dan letaknya dalam dinding sel menyebabkan isolasi lignin dalam bentuk tak berubah, belum dapat dilakukan. Beberapa metode isolasi lignin diantaranya: 1). Metode Klason; 2). Metode Björkman disebut juga “lignin kayu yang digiling” (Milled Wood Lignin / MWL); 3). Metode CEL, Cellulolythic Enzyme Lignin (Lignin Enzim Selulolitik); 4). Metode Isolasi Lignin Teknis, yaitu metode isolasi dari larutan sisa pemasak pulp (Guerra et al, 2006). Semua metode isolasi menunjukkan kekurangan, baik secara mendasar mengubah struktur lignin asli maupun melepaskan bagian lignin yang nisbi tak berubah. Menurut Rostika (2002), untuk mendapatkan lignin yang murni dan kandungan zat anorganik yang

lebih sedikit diperlukan kondisi optimum pada saat pengasaman dan pemisahan lignin.

Menurut Setiawan dan Ruhyat (2001), isolasi lignin merupakan tahap pemisahan lignin. Proses pemisahan dapat dilakukan dengan beberapa metode seperti pengasaman dan presipitasi dengan gas buang atau CO_2, pengasaman dan presipitasi dengan limbah asam, ultrafiltrasi, penukaran ion, elektrodialisa, koagulasi dengan bahan kimia dan flokulasi dengan pemanasan. Menurut Sjostrom (1995), isolasi yang dilakukan pada pH rendah akan dihasilkan rendemen yang lebih tinggi, karena reaksi polimerisasi yang terjadi pada pH yang lebih rendah berlangsung lebih sempurna sehingga semakin banyak unit penyusun lignin yang semula larut mengalami polimerisasi lagi dan membentuk polimer lignin. Reaksi kondensasi akan meningkat dengan meningkatnya keasaman. Lignin hasil isolasi dengan menggunakan H_2SO_4 dan HCl banyak mengandung asam asetat, asam laktat, asam format, dan asam-asam lainnya. Adanya ikatan lignin-karbohidrat memungkinkan terjadinya degradasi senyawa-senyawa karbohidrat selama isolasi berlangsung seperti pentosa dan asam-asam uronat menjadi furfural, heksosa menjadi hidroksi metal furfural dan asam format.

III. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Analisis Hasil Pertanian, Laboratorium Pengelolaan Limbah Hasil Pertanian, dan Laboratorium Pati dan Gula, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung dan Laboratorium Kimia Organik, Fakultas MIPA, Universitas Gajah Mada pada bulan Mei hingga Juli 2016.

3.2 Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lindi hitam TKKS dari hasil pulping *formacell*, NaCl, NaOH, HCl, aquades, etanol, KBr, kertas saring, indikator *phenolpthalin*, aluminium foil, dan plastik klip klok.

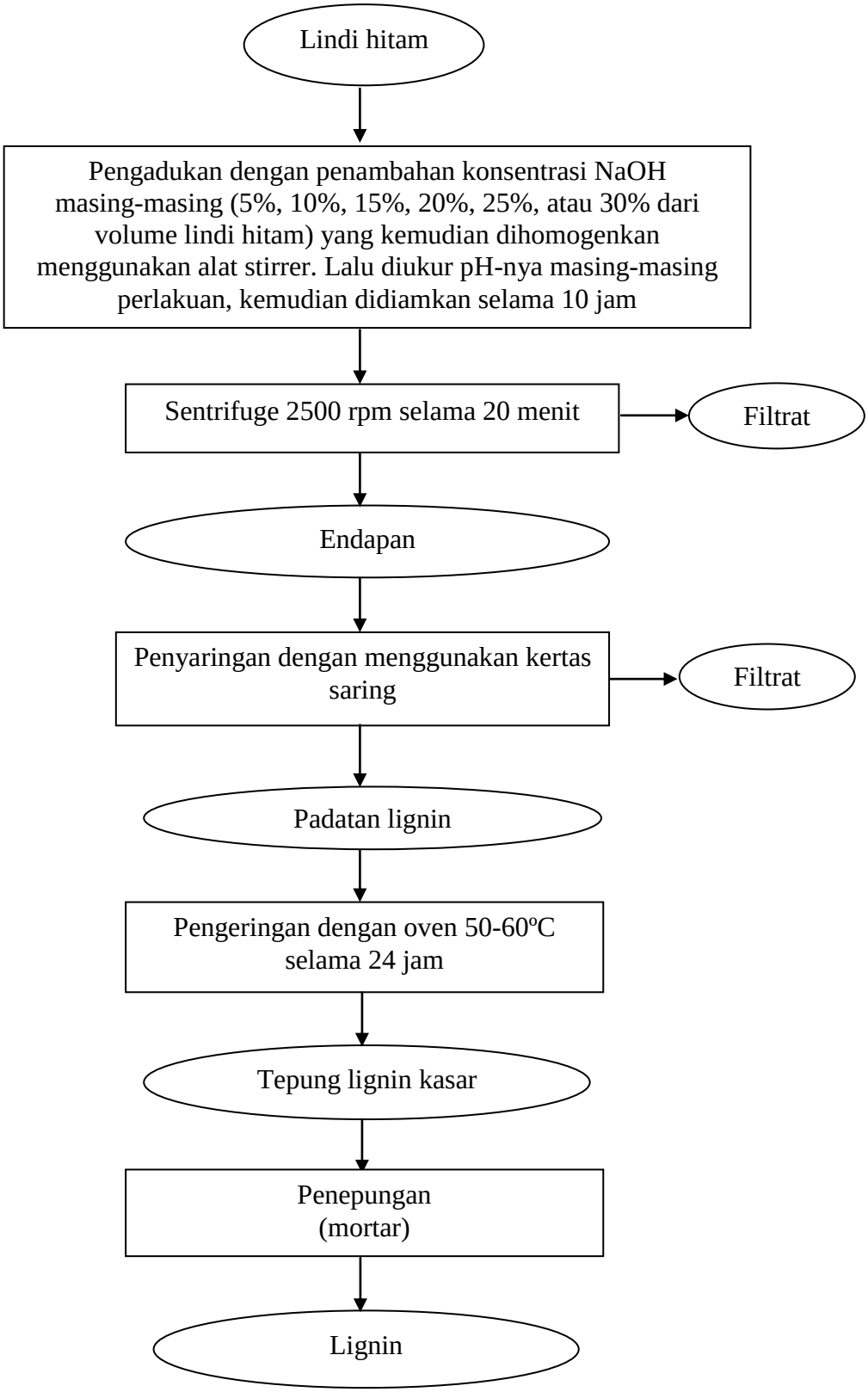
Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah lemari asam, kompor asam, cawan aluminium, timbangan digital, cawan porselen, oven, desikator, Beaker glass, Erlenmeyer, pH meter, pipet tetes, pipet volume, pengaduk, gelas ukur, labu ukur, corong, sentrifuse, stirrer, mortar, alat titrasi dan spektrofotometer FT-IR (*Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy*).

3.3 Metode Penelitian

Penelitian ini diawali dengan dilakukannya proses isolasi lignin pada lindi hitam yang dihasilkan dari hasil penyaringan pulping dengan metode yang telah dikembangkan oleh Lubis (2007) dengan menggunakan NaOH pada 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, dan 30% dari volume lindi hitam yang kemudian diendapkan selama 10 jam. Setiap percobaan dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali. Data yang diperoleh selanjutnya disajikan dalam bentuk tabel dan grafik yang kemudian dianalisis secara deskriptif.

3.4 Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini diawali dengan proses pemurnian limbah cair dari hasil penyaringan pulp (lindi hitam) dengan menggunakan metode isolasi lignin yang mengacu pada metode isolasi yang dikembangkan oleh Lubis (2007) seperti terlihat pada Gambar 3. Sebanyak 100 ml lindi hitam yang telah disaring (filtrat) diendapkan ligninnya dengan cara pengadukan dan penambahan oleh NaOH dengan konsentrasi 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, dan 30% (persen v/v) dari volume lindi hitam yang kemudian dihomogenkan menggunakan alat stirrer. Proses pengadukan dilakukan secara perlahan-lahan kemudian diukur pH masing-masing tiap perlakuan, lalu selanjutnya didiamkan selama 10 jam agar pengendapan sempurna. Endapan lignin dipisahkan dari lindi hitam dengan menggunakan alat *sentrifuse* (2500 rpm, 20 menit). Pengamatan yang dilakukan adalah: nilai pH, kadar padatan total pada lindi hitam TKKS, rendemen lignin, kadar metoksil lignin, bobot ekuivalen lignin, dan analisis lignin dengan spektrofotometer FT-IR.



Gambar 3. Diagram isolasi lignin yang telah dimodifikasi

Sumber: Lubis (2007)

3.5 Pengamatan

3.5.1 Nilai pH

Lindi hitam murni dan lindi hitam yang telah ditambahkan NaOH diukur nilai pH-nya menggunakan pH meter.

3.5.2 Uji kadar padatan total pada lindi hitam TKKS

Kadar padatan total pada lindi hitam TKKS ditentukan dengan menggunakan metode (SNI 06-1839-1990). Sebanyak 10 ml lindi hitam dimasukkan ke dalam cawan porselen yang telah diketahui beratnya, kemudian cawan yang berisi lindi hitam ditimbang (a). Sampel diuapkan di atas penangas air sampai kering, kemudian dimasukkan ke dalam oven pada suhu 105ºC selama 4 jam. Setelah itu, didinginkan dalam desikator dan ditimbang. Pemanasan dan penimbangan dilakukan sampai beratnya konstan (b). Padatan total dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$P = \frac{a}{b} \times 100\%$$

dimana :

P = padatan total dalam lindi hitam (%)

a = berat contoh uji (gram)

b = berat residu padatan total (gram)

3.5.3 Rendemen lignin

Rendemen lignin dihitung berdasarkan perbedaan berat antara lignin yang diperoleh setelah dikeringkan dengan berat padatan total dari lindi hitam yang digunakan dengan menggunakan metode (NREL, 2008).

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Lignin Kering}}{\text{Padatan Total Lindi Hitam}} \text{ X } 100\%$$

3.5.4 Kadar metoksil lignin

Kadar metoksil lignin ditentukan menurut metode (ASTM 15120-81). Sebanyak 0,5 gram lignin dibasahi dengan 5 ml etanol, kemudian disuspensikan dalam 100 ml aquades yang berisi 1 gram NaCl. Selanjutnya, dinetralkan dengan NaOH 0,1 N menggunakan indikator *phenolpthalin* dan ditambahkan 25 ml NaOH 0,25 N, dihomogenkan dan dibiarkan selama 30 menit pada suhu kamar dalam keadaan tertutup. Setelah itu, ditambahkan 25 ml HCl 0,25 N dan dititrasi dengan NaOH 0,1 N sampai akhir perubahan warna yang bertahan (sedikitnya 30 detik). Kadar metoksil ditentukan dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Kadar Metoksil Lignin (\%)} = \frac{\text{ml NaOH x N NaOH x 3,1}}{\text{berat sampel (gram)}}$$

Keterangan : 3,1 = Bobot molekul metoksil x 100 x (1 g / 1000 mg)

3.5.5 Bobot ekuivalen lignin

Bobot ekuivalen lignin dapat ditentukan dengan metode menurut (Santoso, 1995). Sebanyak 0,5 gram lignin isolat dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 ml dan

dibasahi dengan 5 ml etanol. Campuran tersebut dibubuhi dengan 1 gram NaCl yang kemudian ditambahkan 100 ml aquades dan 6 tetes indikator *phenolpthalin*. Larutan tersebut kemudian dititrasi dengan NaOH 0,1 N samapi pH 7,5. Bobot ekuivalen lignin isolat dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Bobot Ekuivalen Lignin} = \frac{1000 \times \text{gram sampel}}{(\text{ml} \times \text{N})\ \text{NaOH}}$$

3.5.6 Analisis lignin

Analisis lignin dapat ditentukan dengan metode menurut Rostika *et al*., (2002). Isolat lignin (sebanyak 1 mg tepung lignin) ditambahkan dengan KBr (sebanyak 150 mg), kemudian dibuat bentuk pelet yang selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometer FT-IR (Spektrofotometer IR Shimadzu FTIR-8201 PC) dengan bilangan gelombang 4000 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} (panjang gelombang 2,5–25 πm).

V. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Lignin dapat diisolasi dari lindi hitam dengan cara pengendapannya menggunakan basa.
2. Isolat lignin terbaik yaitu pada pengendapan lignin dengan konsentrasi NaOH 30% dengan dilihat dari nilai pH, kadar padatan total dalam lindi hitam TKKS, rendemen lignin, kadar metoksil lignin, bobot ekuivalen lignin, dan analisis lignin dengan spektrofotometer FT-IR.
3. Nilai pH rata-rata dari perlakuan terbaik adalah sebesar 5,42%, rendemen lignin rata-rata sebesar 5,67%, padatan total lindi hitam dengan rata-rata sebesar 65,11%, kadar metoksil lignin dengan rata-rata sebesar 14,61% dan bobot ekuivalen lignin dengan rata-rata sebesar 1787,23.
4. Hasil identifikasi FT-IR dari isolat lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan pola serapan spektro IR yang hampir sebagian besar memiliki pola serapan yang sama pada daerah bilangan gelombang. Isolat lignin pada konsentrasi NaOH 30% menunjukkan bahwa lignin memiliki salah satu cincin lignin yaitu guaiasil yang merupakan unit-unit penyusun lignin di dalam lignin non kayu.

DAFTAR PUSTAKA

Achmadi, S.S. 1990. Kimia Kayu. Departemen Pendidikan dan Kebudayaan. Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi. Pusat Antar Universitas. Ilmu Hayat. Institut Pertanian Bogor. Bogor. 120 hlm.

Anggraini, D. dan H. Roliadi. 2011. Pembuatan Pulp dari Tandan Kosong Kelapa Sawit untuk Karton pada Skala Usaha Kecil. Jurnal Penelitian Hasil Hutan Vol. 29 No. 3, September 2011: 211-225.

Argyropoulos, D.S, and S.B. Menachem. 1998. Lignin. In Biopolymers From Renewable Resources; Kaplan, D.L, Ed; Springer-Verlag. Chapter 12, pp 92, 322.

Azis, S. dan K. Sarkanen. 1989. Organosolv Pulping-a Review. TAPPI Journal. March 1989. (3): 72.

Badan Penelitian Kehutanan Indonesia. 1997. Ensiklopedi Kehutanan Indonesia Edisi Pertama. Departemen Kehutanan Badan Penelitian dan Kehutanan. Jakarta. 20 hlm.

Badan Standarisasi Nasional. 1990. SNI 06-1839-1990. Cara Uji Padatan Total, Alkali Total dan Alkali Aktif dalam Lindi Hitam. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta. 4 hlm.

Baskoro, I.B.W. 1986. Pengaruh Antrakinon-Soda terhadap Sifat-Sifat Pulp Ampas Tebu dan Jerami. (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor. Https://core.ac.uk/download/pdf/32348033.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Bonini, C., M. Auria., L. Emmanuel., R. Ferri., R. Pucciarello, and A.R. Sabia. 2005. Polyutrethanes and Polyester from Lignin. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 98 (3): 1451-1456.

Casey, P.J. 1952. Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology Vol. 1: Pulping and Paper Making. The Wiley Intersince Publisher, Inc., New York.

Casey, J.P. 1980. Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology. Vol. 1. Interscience Publishers INC. New York. 225 pp.

Connors, W.J, L.F. Lorenz and T.K. Kirk. 1978. Chromatographic Separation of Lignin Models by Molecular Weight using Sepandhex LH-20. Holzforschung 31(3) *dalam* Fengel, D. Dan G. Wegener. 1995. Kayu: Kimia, Ultrastruktur dan Reaksi. Gadjah Mada Press University. Yogyakarta. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Damat. 1989. Isolasi Lignin dari Larutan Sisa Pemasak Pabrik Pulp dengan Menggunakan H_2SO_4 dan HCl. (Skripsi). Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor. Bogor. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Damris, M., Haryanto dan A. Bakar. 1999. Studi Pemanfaatan Lignin dari Limbah Pembuatan Pulp sebagai Pengkompleks untuk Analisis Logam Cu (II), Zn (II) dan Pb (II). Laporan Penelitian Starter Grant, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Jambi. Jambi. Http://eprints.polsri.ac.id/951/3/BAB%20II.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Darnoko. 1992. Potensi Pemanfaatan Limbah Lignoselulosa Kelapa Sawit melalui Biokonversi. Berita Penelitian Perkebunan. 2(2): 85-87.

Davin, L.B. and N.G. Lewis. 2005. Lignin Primary Structures and Dirigent Sites. Current Opinion in Biotechnology 16: 407-415.

Delmas, M. 2004. Valorisation of Cereal Straws Through Selective Separation of Cellulose, Lignins and Hemicelluloses. University of Toulouse, National Polytechnic Institute, Department of Chemistry. Pp 1-8.

Direktorat Jenderal Perkebunan. 2005. Statistika Perkelapa Sawitan Indonesia. Departemen Pertanian, Direktorat Jenderal Perkebunan Indonesia. Jakarta. 83 hlm.

Fauzi, Y. 2012. Kelapa Sawit. Edisi Revisi. Penebar Swadanya. Jakarta. 229 hlm.

Fengel, D. dan G. Wegener. 1989. Eds. Wood Chemistry, Ultrastructure dan Reactions; Walter de Gruyter: Berlin. 613 pp.

Fengel, D. dan G. Wegener. 1995. Kayu: Kimia, Ultrastruktur dan Reaksi. Gadjah Mada Press University. Yogyakarta. 729 hlm.

Gilligan, J. J. 1974. The Organic Chemicals Industries. *Dalam* J. L. Pyle. Chemistry and Technology Backlash. Prentice-Hall, Inc., New York.

Guerra, A., I.L. Filpponen., Lucia., C. Saquing., S. Baumberger and D. Argyropoulos. 2006. Toward a Better Understdaning of The Lignin Isolation Process from Wood. J. Agric. Food Chem. (54): 5939-5947.

Heradewi. 2007. Isolasi Lignin dari Lindi Hitam Proses Pemasakan *Organosolv* Serat Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor. 109 hlm.

Hergert, H. L. 1971. Infrared Spectra. Willey Interscience, New York. 267-297.

Indrainy, M. 2005. Kajian Pulping Semimekanis dan Pembuatan Handmade Paper Berbahan Dasar Pelepah Pisang. (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor. 56 hlm.

Judoamidjojo, R.M., E.G. Said dan L. Hartoto. 1989. Biokonversi. Departemen Pendidikan dan Kebudayaan. Direktorat Pendidikan Tinggi. Pusat Antar Universitas Bioteknologi, Institut Pertanian Bogor. Bogor. 20 hlm.

Kementerian Pertanian. 2006. Pedoman Pengelolaan Limbah Industri Kelapa Sawit. Subdit Pengelolaan Hasil Pertanian. Indonesia: Kementerian Pertanian. Jakarta. 83 hlm.

Kirk R.E. and D.F. Othmer.1952. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 3. The Interscience Encyclopedia, Inc., New York. Pp 327-338.

Kleinert, M. and T. Barth. 2008. Towards in Lignicellulosic Biorefinery: Direct One Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. Energy Fuels. Vol. 22 (2): 1371-1379.

Kim, H., M.K. Hill and A.L. Fricke. 1987. Preparation of Kraft Lignin From Black Liquor. Tappi Journal 12: 112-115.

Lin, S.Y. and W.D. Carlton. 1992. Methods in Lignin Chemistry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 69: 627-642.

Lowoko, M., G. Henrikkson and G. Gellerstedt. 2003. New Method for The Quantitative Preparation of Lignin-Carbohydrate Complex from Unbleached Softwood-Kraft Pulp: Lignin-Polysaccharides Networks. Holzforschung: 57, 69-74.

Lubis, A.A. 2007. Isolasi Lignin dari Lindi Hitam (*Black Liquor*) Proses Pemasakan Pulp Soda dan Pulp Sulfat (*Kraft*). (Skripsi). Institut Pertanian Bogor. Bogor. 81 hlm.

Masduqi, A. dan S. Wardhani. 2005. Minimalisasi Limbah Pada Industri Pulp dan Kertas. Institut Teknologi Sepuluh November. Yogyakarta. Prosiding Seminar Nasional Kimia Lingkungan VII. 38 hlm.

Meier, H., L. Buchs., A.J. Buchala dan T. Homewood. 1981. Nature 289, 821-822. dalam Fengel, D. dan G. Wegener. 1995. Kayu: Kimia, Ultrastruktur dan Reaksi. Gadjah Mada Press University. Yogyakarta.

Min, D.Y., S.W. Smith., H.M Chang and H. Jameel. 2013. Influence of Isolation Condition on Structure of Milled Wood Lignin Characterized by Quantitative C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Bioresources 8 (2): 1790-1800.

Muladi, S., E.T. Arung., N.M. Nimz dan O. Faix. 2002. Organosolv Pulping dan Bleaching of Pulp with Ozone. Lembaga Penelitian Universitas Mulawarman. Samarinda. 258-265 hlm.

Muurinen, E. 2000. Organosolv Pulping (A Review dan Distillation Study Related to Peroxyacid Pulping). Fakultas Teknologi Universitas Oulu. Linnanmaa. 314 hlm.

Nimz, H.H. and M. Schoen. 1993. Non Waste Pulping and Bleaching with Acetic Acid. Proc. ISWPC Beijing. May 25-28. 258–265 hlm.

NREL, 2008. Determination of Structural Carbohydrat and Lignin in Biomass. Biomass Program Analysis Technology Team Laboratory Procedure, National Renewable Energy Lab. Http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf. Diakses pada tanggal 13 Januari 2016.

Prabowo, D. 2014. Produksi Kelapa Sawit 2014 Diperkirakan Naik. Http://ekbis.sindonews.com/read/840037/34/produksi-sawit ri2014diperkirakan-29-juta-ton-1393577430. Diakses pada tanggal 7 Januari 2016.

Rahmawati, N. 1999. Struktur Lignin Kayu Daun Lebar dan Pengaruhnya terhadap Laju Delignifikasi. (Skripsi). Program Pasca Sarjana Institut Pertanian Bogor. Bogor. 88 hlm.

Ralph, J., J. Marita., S. Ralph., R. Hatfield., F. Lu., R. Ede., J. Peng., S. Quideau., R. Helm., J. Grabber., H. Kim., M.G. Jimenez., Y. Zhang., H. Jung., L. Ldanucci., J. Mackay., R. Sederoff., C. Chapple and A. Boudet. 2000. Solution-State NMR of Lignins. In Advances in Lignocellulosic Characterization; Argyropoulos, D., Rials, T., Eds.; TAPPI Press: Atlanta, Pp 55-108.

Rostika I., N. Bahar, T. Bastian dan Fiveriwaty. 2002. Karakteristik Lignin dari Limbah Pemasakan Kayu Hutan Tanaman Industri (HTI) Secara Kromatografi. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa; Departemen Perindustrian dan Perdagangan. Bandung. 42 (2): 67-74.

Rudatin, S. 1989. Potensi dan Prospek Pemanfaatan Lignin dari Limbah Industri Pulp dan Kertas di Indonesia. Berita Selulosa (25) 1: 14-17. Departemen Perindustrian RI. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung.

Rudatin, S. 1991. Ultrafiltrasi Lindi Hitam Proses Sulfat Kayu Acasia Manginum. Berita Selulosa (27) 4. Departemen Perindustrian RI. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Ruhyat, N. 2001. Pembuatan Pulp dengan Pelarut Organik (Studi Literatur). Kompilasi Simposium Selulosa dan Kertas V (3-5 Agustus 2001). Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung. 25 hlm.

Salminah, M. 2001. Karakteristik Lignin Hasil Isolasi Larutan Sisa Pemasak Pulp Proses Semi Kimia pada Berbagai Tingkat pH. (Skripsi). Jurusan Teknologi Hasil Hutan Fakultas Kehutanan, Institut Pertanian Bogor. Bogor. 50 hlm.

Santoso, A. 1995. Pencirian Isolat Lignin dan Upaya Menjadikannya sebagai Bahan Perekat Kayu Lapis. (Tesis). Program Pasca Sarjana Institut Pertanian Bogor. Bogor. 42 hlm.

Santoso, A.S., Ruhendi., S.S. Achmadi dan Y.S. Hadi. 2001. Kualitas Kopolimer Lignin Fenol Formaldehida sebagai Perekat Kayu Lapis. Majalah Polimer Indonesia (4) 1 & 2. Pusat penelitian Fisika-LIPI. Bandung. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Santoso, A. 2003. Sintesis dan Pencirian Resin Lignin Resolsinol Formaldehida untuk Perekat Kayu Lamina. *Disertasi*. Program Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor, Bogor. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Schroeter, M. C. 1991. Possible Lignin Reaction in The Organocell Pulping Process. J. Tappi. 74 (10), October 1991.

Setiawan, Y. dan E.C.C. Ruhyat. 2001. Pemanfaatan Lindi Hitam (*Black Liquor*) Industri Kertas Sembahyang (*Joss Paper*) untuk Pembuatan Dispersan. Berita Selulosa (37) 3 & 4. Departemen Perindustrian RI. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Setyawardhani, D. A. 2014. Petunjuk Praktikum Kimia Analisis Kuantitatif. Surakarta. 27 hlm.

Simanjuntak, H.M. 1994. Mempelajari Pengaruh Komposisi Larutan Pemasak dan Suhu Pemasakan pada Pengolahan Pulp Acetosolv Kayu *Eucalyptus Deglupta*. (Skripsi) Institut Pertanian Bogor. Bogor. 69 hlm.

Sinaga, H.L.R. 2009. Menentukan Konsentrasi NaOH secara Asidimetri pada Proses Bleaching di PT. Toba Pulp Lestari Tbk Porsea. (Skripsi). Universitas Sumatera Utara. Medan. 45 hlm.

Sjostrom, E. 1995. Kimia Kayu: Dasar-Dasar dan Penggunaannya Edisi 2. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta. 68-72 dan 182 hlm.

Sudiyani, Y. 2009. Utilization of Biomass Waste Empty Fruit Bunch Fiber of Palm Oil for Bioethanol Production. Jakarta, 4-5 Februari 2009: Research Workshop on Sustainable Biofuel: 1-15.

Sugesty, S. 1984. Analisa Lignin Klason dari Berbagai Bahan Baku. Simposium Selulosa dan Kertas VI. Bandung. 22 hlm.

Sugesty, S., Nursyamsu dan A. Dina. 1986. Lignin dari Beberapa Bahan Baku Pulp. Berita Selulosa (12). Departemen Perindustrian RI. Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Industri Selulosa. Bandung. 23 hlm.

Sutiani, A.1997. Biodegradasi Polyblend Polystirene-Pati. Bidang Khusus Kimia Fisik. Program Studi Kimia, Program Pasca Sarjana ITB, Bandung. Https://core.ac.uk/download/pdf/32339232.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Syahmani. 2000. Isolasi, Sulfonasi dan Asetilasi Lignin dari Tandan Kosong Sawit dan Studi Pengaruhnya terhadap Proses Pelarutan Urea. (Tesis). Fakultas MIPA, Institut Teknologi Bandung. Bandung. Https://core.ac.uk/download/pdf/32346738.pdf. Diakses pada tanggal 11 Januari 2016.

Wirman. 1995. Pengaruh Suhu dan Konsentrasi HCl dalam Pemasakan terhadap Sifat Pulp Asetosolv yang Dipucatkan dari Kayu Leda (*Eucalyptusdeglupta* BI). Institut Pertanian Bogor. Bogor. 103 hlm.

Xu, F., J. Sun., R. Sun., P. Fowler dan M.S. Baird. 2006. Comparative Study of Organosolve Lignin from Wheat Straw. Ind. Crops Product. Vol. 23 (2): 180-193.

Yaku, F., Y. Yamada and T. Koshijima. 1981. Lignin-Carbohydrate Complex. Part IV. Lignin as a Side Chain of The Carbohydrate in Bjöerkman LCC. *Holzforschum*: 35 (4), 177-181.